

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000037964 A**

(43) Date of publication of application: **08.02.00**

(51) Int. Cl.

B41N 1/08

B41N 3/03

(21) Application number: **10209845**

(22) Date of filing: **24.07.98**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(72) Inventor: **SAWADA HIROKAZU
SAKAKI HIROKAZU**

(54) **LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE SUBSTRATE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a lithographic printing plate substrate having superior plate checking properties and surface shape whose surface is roughened uniformly by the electrochemical surface roughening treatment.

SOLUTION: The surface roughening treatment including the electrochemical roughening is applied to a plate material containing Fe: 0.2-0.4 wt.%, Si: 0.03-0.15 wt.%, Cu: 0.006-0.03 wt.% and Ti:

0.020-0.030 wt.% and satisfying Ti/Cu: 1-5, in which the remaining portion is composed of unavoidable impurities and Al, and the Al purity is 99.3 wt.% or more, and the length in the plate width direction vertical to the rolling direction of crystalline particles located on an area up to the 5 μm depth in the thickness direction of the surface of the substrate is 30 μm -150 μm and the length in the direction conforming to the rolling direction is 100-3,000 μm .

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-037964

(43)Date of publication of application : 08.02.2000

(51)Int.Cl.

B41N 1/08

B41N 3/03

(21)Application number : 10-209845

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 24.07.1998

(72)Inventor : SAWADA HIROKAZU
SAKAKI HIROKAZU

(54) LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a lithographic printing plate substrate having superior plate checking properties and surface shape whose surface is roughened uniformly by the electrochemical surface roughening treatment.

SOLUTION: The surface roughening treatment including the electrochemical roughening is applied to a plate material containing Fe: 0.2-0.4 wt.%, Si: 0.03-0.15 wt.%, Cu: 0.006-0.03 wt.% and Ti: 0.020-0.030 wt.% and satisfying Ti/Cu: 1-5, in which the remaining portion is composed of unavoidable impurities and Al, and the Al purity is 99.3 wt.% or more, and the length in the plate width direction vertical to the rolling direction of crystalline particles located on an area up to the 5 μm depth in the thickness direction of the surface of the substrate is 30 μm -150 μm and the length in the direction conforming to the rolling direction is 100-3,000 μm .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Fe: 0.2 - 0.4wt% and Si:0.03 - 0.15wt% and Cu:0.006 - 0.03wt%, Contain Ti:0.020 - 0.030wt% and Ti/Cu:1-5 are filled. Board width lay length vertical to a rolling direction of crystal grain which aluminum purity is more than 99.3wt%, and is located in a field from the front face to a thickness direction depth of 5 micrometers by the remainder consisting of an unescapable impurity and aluminum by 30 micrometers - 150 micrometers And a base material for the lithography versions characterized by coming to give split-face-ized processing which includes electrochemical split-face-ization for a front face of a plate whose lay length which is in agreement with a rolling direction is 100 micrometers - 3000 micrometers.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] About the base material for the lithography versions, especially this invention has a uniform split-face-ized configuration by electrochemical split-face-ized processing, and it is related with the base material for the lithography versions which was excellent ***** and in the shape of a field.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the aluminum alloy board is used as a base material for the lithography versions. And split-face-ized processing is performed in order that this aluminum alloy board may give adhesion with a sensitization layer, and the water retention of the non-image section. It is the electrochemical split-face-ized method and acid solution which carry out electrolytic polishing of the front face of an aluminum alloy board from the former as the split-face-ized method using the electrolytic solution which makes a subject mechanical split-face-ized methods, such as a ball grain and a brush grain, a hydrochloric acid, a nitric acid, etc. Although the chemical split-face-ized method which etches the front face of an aluminum alloy board is learned, in recent years, the split face acquired by the electrochemical split-face-ized method has a homogeneous pit (irregularity), and since it excels in the printing engine performance, it is becoming in use to split-face-ize combining this electrochemical split-face-ized method and other split-face-ized methods.

[0003] However, also in this electrochemical split-face-ized processing, -like [, such as unevenness of the shape of a muscle called the nonuniformity of the shape of rough skin called **** ZARATSUKI depending on the aluminum alloy board to be used and a streak, / field / poor] has arisen. It is known that -like [field / such poor] originates in the crystalline structure of the surface portion (field with a depth [a front face to] of about several micrometers) of an aluminum alloy board, and many things are examined about the crystalline structure, especially the magnitude and the configuration of a crystal with the aluminum alloy presentation. For example, the base material for the lithography versions which contained Ti:0.005 - 0.020wt% Cu:0.0054 - 0.04wt% Si:0.03 - 0.1wt% Fe:0.25 - 0.5wt%, and split-face-ized electrochemically the aluminum alloy board whose magnitude of a direction vertical to the rolling direction of the macrostructure grain of the outermost surface layer is 50-200 micrometers is indicated by JP,8-179496,A. moreover -- JP,63-47349,A -- Mg:0.30 - 1.0wt% and Si:0.3 - 1.3wt% and Cu:0.003 - 0.10wt% -- it contains and the aluminum alloy board whose average width of face of the crystal grain of the direction of the board width vertical to a surface rolling direction is 40 micrometers or less is indicated.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, although, as for the conventional aluminum alloy board which was mentioned above, an effect is accepted in an improvement of a streak, the improvement of **** ZARATSUKI has the problem that it is not enough and is inferior to the homogeneity of the formation of an electrochemical split face. Furthermore, in production of the usual lithography version, although there is the no ** version activity at the time of the ability of an image to be burned, i.e., lack of an image, or although checking by viewing whether the image

remains in the unnecessary part is performed, if the front face of a base material is blackish in that case, visibility will fall and it will come to have an adverse effect on the accuracy of the ** version activity. With the conventional aluminum alloy board, since there are few contents of Ti, when it considers as a base material, a front face tends to become black, and it has become hindrance when doing the exact ** version activity.

[0005] This invention is made in view of such a condition, and split-face-izing by electrochemical split-face-ized processing is uniform, and it aims at offering the base material for the lithography versions which was excellent ***** and in the shape of a field.

[0006]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating research wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved, by specifying magnitude of crystal grain which considers an aluminum alloy board as a specific alloy presentation, and is located in the surface section, this invention persons find out uniform split-face-ization exceeding the former and that an improvement of the shape of ***** and a field can be realized, and came to complete this invention. The above-mentioned object Namely, this invention [Fe:0.2 - 0.4wt% of], and Si:0.03 - 0.15wt%, Ti:0.020 - 0.030wt% is contained Cu:0.006 - 0.03wt%. And fill Ti/Cu:1-5 and the remainder consists of an unescapable impurity and aluminum. Board width lay length vertical to a rolling direction of crystal grain which aluminum purity is more than 99.3wt%, and is located in a field from the front face to a thickness direction depth of 5 micrometers by 30 micrometers - 150 micrometers And lay length which is in agreement with a rolling direction is attained by base material for the lithography versions characterized by coming to give split-face-ized processing which includes electrochemical split-face-ization for a front face of a plate which is 100 micrometers - 3000 micrometers.

[0007]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to details. As for Fe, 0.2 - 0.4wt% is added in the base material for the lithography versions of this invention. It lifting-comes to be easy of a version piece, in case a mechanical strength passes low over it and a content attaches it in the printing cylinder of a printing machine as a lithography version less than [0.2wt%], since Fe affects the reinforcement of a base material greatly. On the other hand, since fitness nature comes to be inferior and it lifting-comes to be easy of a version piece during printing in case it will become the high intensity beyond the need and will attach in the printing cylinder of a printing machine as a lithography version, if a content exceeds 0.4wt(s)%, it is not desirable. The case of the printing version used for a proof use becomes however, less important for the constraint about these fitness nature or reinforcement.

[0008] Since Si is contained as an unescapable impurity in aluminum metal which is raw material, in order that it may prevent the variation by the raw-material difference, minute amount addition of it is carried out intentionally in many cases. When the content exceeded 0.15wt(s)% and it prints at that time, there is nonconformity that the non-image section dirt-comes to be easy. On the other hand, since it may already have a content beyond 0.03wt% depending on raw material, the numeric value below this is not realistic. Moreover, Si has the effect which forms aluminum-Fe-Si system metallic compounds, and equalizes an electrolysis split face, therefore, less than [0.03wt%], this effect is not acquired for a content. Furthermore, since a high grade aluminum metal expensive in order to maintain less than [0.03wt%] as a content is needed, it is not realistic from this point. therefore, the content of Si -- 0.03 - 0.15wt% -- it may be 0.04 - 0.10wt% preferably.

[0009] Cu is an element very important when controlling electrochemical split-face-ization. Therefore, since, a uniform pit is not formed. [resisting / of the scaling coat at the time of forming a pit electrochemically / a content] [too little / less than / 0.006wt%] On the other hand, if a content exceeds 0.03wt(s)%, since resistance of the scaling coat at the time of forming a pit in reverse will become excessive, a big and rough pit becomes is easy to be generated. The uniformity of this pit generation is an indispensable item in order to acquire the outstanding printability. therefore, the content of Cu -- 0.006 - 0.03wt% -- it may be 0.01 - 0.02wt% preferably.

[0010] It is added in order to make detailed conventionally the crystalline structure at the time

of casting, and Ti is an element, and is the form of an aluminum-Ti alloy, or is added in the form of an aluminum-B-Ti alloy. However, it is characterized by having found out that Ti participates in equalization of the formation of ** electrochemical split face greatly in this invention, having the effect which disagrees with the above-mentioned property which **Cu has, and that the hue of the base material after split-face-ized processing changed with **Ti contents, and finding out the optimum value of a relative amount with Cu with absolute magnitude, namely, Ti content in this invention -- absolute magnitude -- 0.020 - 0.030wt% -- it is 0.022 - 0.028wt% preferably, and a Ti/Cu ratio is four or less [1.2 or more] preferably five or less [1 or more]. Since resistance of the scaling coat at the time of forming a pit in electrochemical split-face-ized processing becomes [too little] when Ti addition exceeds 0.030wt(s)%, the nonconformity that a uniform pit is no longer formed arises. On the other hand, less than [0.020wt%], the front face of a base material becomes black and an addition comes to cause trouble to the ** version activity. In addition, since cast structure is not made detailed, even after making the thickness of 0.1-0.5mm through various processes, there is nonconformity of producing a defect with the trace of big and rough cast structure remarkable in ***** and appearance. Moreover, on the occasion of the formation of an electrochemical split face, when forming a pit, Ti is maintaining lowering and the balance of each effect on the other hand Cu's raising resistance of a surface acid coat and of conflicting for resistance of a scaling coat, and can realize uniform electrochemical split-face-ization. Therefore, when a Ti/Cu ratio exceeds less than 1 and 5, the homogeneity of a pit all worsens. Moreover, when a Ti/Cu ratio is less than one, it is equivalent to there being few above-mentioned Ti contents, and ***** is worsened.

[0011] Although the remainders of an aluminum alloy are an unescapable impurity and aluminum, the aluminum purity of an aluminum alloy becomes more than 99.3wt% from the maximum total quantity of each component mentioned above.

[0012] The following method is employable in order to make the above-mentioned aluminum alloy into a plate. First, according to a conventional method, defecation processing is performed and the aluminum alloy molten metal adjusted to the predetermined alloy content is cast. The filter which uses the so-called rigid media filters, such as degasifying processing using flux processing, Ar gas, Cl gas, etc., and a ceramic-tube filter, a ceramic form filter, an alumina flake, alumina balls, etc. as a filtering medium in order to remove unnecessary gas, such as hydrogen in a molten metal, in defecation processing, and filtering using a grass cloth filter etc. Or processing which combined degasifying and filtering is performed.

[0013] Subsequently, the above-mentioned molten metal is cast. About the casting method, there are a method using fixed mold represented by the direct chill casting process and a method using actuation mold represented by the continuous casting process, and any method is possible. For example, when DC casting is performed, the ingot of 300-800mm of board thickness can be manufactured. the ingot -- a conventional method -- following -- facing -- a surface -- 1-10mm is cut desirably 1-30mm. Then, soak-ized processing is performed if needed. When performing soak-ized processing, heat treatment of 1 hours or more and 48 hours or less is performed at 450-620 degrees C so that an intermetallic compound may not make it big and rough. When shorter than 1 hour, the effect of soak-ized processing serves as imperfection. Subsequently, hot rolling and cold rolling are performed and it considers as an aluminum rolled plate. As an initiation temperature of hot rolling, it considers as the range of 350-500 degrees C. Intermediate-annealing processing may be performed to the middle a front or the back. [cold rolling] The heat-treatment for 120 or less seconds can be desirably used for the intermediate-annealing conditions in this case at 450-550 degrees C 360 or less seconds by 400-600 degrees C using the method of heating at 350-500 degrees C desirably by 280 degrees C - 600 degrees C for 2 to 10 hours for 2 to 20 hours using a batch type annealing furnace, and a continuous annealing furnace. The crystalline structure can also be made fine if it heats with the programming rate of 10 degrees C/second or more using a continuous annealing furnace.

[0014] The process so far can adjust the magnitude of the crystal grain located in the field from the front face of an aluminum alloy board to a thickness direction depth of 5 micrometers in the range whose lay length (it is hereafter called length) which board width lay length (it is hereafter called width of face) vertical to the rolling direction is 30 micrometers - 150 micrometers, and is

in agreement with a rolling direction is 100 micrometers – 3000 micrometers. In the base material of the lithography version, in order that field-like homogeneity may make the above-mentioned ***** good, it is a more important item than a white thing and an EQC. It depends for the homogeneity of the shape of this field on the magnitude of the crystal grain located in the surface section of an aluminum alloy board. The width of face of the crystal grain located in the surface section influences a streak, and the length of crystal grain influences **** ZARATSUKI. In this invention, it found out that the shape of a good field was acquired by specifying the width of face of crystal grain to 30 micrometers – 150 micrometers, and specifying length to 100 micrometers – 3000 micrometers. In the width of face of crystal grain, since a streak occurs and too much crystal detailed-ization is needed by less than 30 micrometers on the other hand when length exceeds 150 micrometers, it is not realistic. About the length of crystal grain, since **** ZARATSUKI arises and it, on the other hand, needs too much crystal detailed-ization by less than 100 micrometers in exceeding 3000 micrometers, it is not realistic. Especially preferably, the width of face of crystal grain is 35 micrometers – 140 micrometers, and length is 150 micrometers – 2800 micrometers. Moreover, in the lithography version, if 0–3 micrometers of surfaces of an aluminum alloy board may be made into the surface of a base material by the use, 4–5 micrometers may be made into the surface of a base material from the surface of an aluminum alloy board. Therefore, it is significant like this invention to specify the magnitude of the crystal grain in a field with a thickness direction depth of 5 micrometers from the front face of an aluminum alloy board also from the field of versatility.

[0015] The aluminum alloy board to which the magnitude of crystal grain was adjusted and predetermined thickness, for example, 0.1–0.5mm, was made may improve smoothness by orthodontic appliance, such as a roller leveler and a tension leveler, further like the above. Moreover, in order to process a board width into predetermined width, letting a slitting machine line pass is also usually performed.

[0016] Thus, split-face-ized processing is performed in order to use the made aluminum alloy board as the base material for the lithography versions subsequently. As mentioned above, it is desirable for the aluminum alloy board of this invention to fit electrochemical split-face-ized processing, therefore to combine suitably electrochemical split-face-ized processing, and mechanical split-face-ized processing and/or chemical split-face-ized processing as split-face-ized processing. Since electrochemical split-face-ized processing is easy to give detailed irregularity to the front face of an aluminum alloy board, it is suitable for making the lithography version which was excellent in printing nature. This electrochemical split-face-ized processing is performed in the aqueous solution which makes a nitric acid or a hydrochloric acid a subject using a direct current or an alternating current. The pit of the shape of a crater with an average diameter of about 0.5–20 micrometers or a honeycomb is generable at 30 – 100% of rate of area on an aluminum front face with this split-face-ization. The pit prepared here has the operation which improves the dirt hard and print durability of the non-image section of the printing version. In this invention, especially the terms and conditions of this electrochemical split-face-ized processing are not limited, and can be performed on general conditions.

[0017] Mechanical split-face-ized processing combined with this is performed in order to make an aluminum alloy board front face into 0.35–1.0 micrometers of average surface roughness generally. In this invention, especially the terms and conditions of this mechanical split-face-ized processing can be performed according to the method indicated by JP,6-135175,A and JP,50-40047,B, for example, although not restricted. Moreover, especially chemical split-face-ized processing is not restricted, either and a well-known method can be followed.

[0018] Although anodizing is performed in order to continue at the above-mentioned split-face-ized processing and to usually raise the abrasion resistance of the front face of an aluminum alloy board, it is desirable to perform anodizing also in this invention. Anythings can be used if a porosity oxide film is formed as an electrolyte used for this anodizing. Generally a sulfuric acid, a phosphoric acid, oxalic acid, chromic acids, or those mixed liquor are used. The concentration of those electrolytes is suitably decided according to an electrolytic class. Since the processing conditions of anodic oxidation change with the electrolyte to be used, it cannot generally specify, but generally, 1 – 80wt%, electrolytic concentration is suitable for it, if solution temperature is in

5-70 degrees C, current density 1 - 60 A/dm², voltage 1-100V, and the range for 10 seconds - electrolysis time amount 300 seconds.

[0019] Moreover, in order to improve the dirt engine performance at the time of printing, it may rinse, after it rinses after performing electrochemical split-face-ized processing and rinsing and an alkali solution performs slight etching processing, and H₂SO₄ solution performs De Dis Matt, and direct-current electrolysis may be succeedingly performed in H₂SO₄ solution, and an anodic oxide film may be prepared. Furthermore, hydrophilization processing by silicate etc. may be performed if needed.

[0020] Although the base material for the lithography versions of this invention is obtained as mentioned above, when the pit is formed in homogeneity, and does not have-like [, such as a streak and **** ZARATSUKI, / field / poor] and this base material is used as the lithography version, good image quality is acquired. Moreover, the front face is also presenting the hue near white or gray, and the ** version activity can be done easily. In addition, what is necessary is to apply and dry sensitization material and just to form a sensitization layer in a front face, in order to consider as the lithography version. Especially sensitization material is not limited and can usually use what is used for the photosensitive lithography version. And it can consider as the printing version which can attach an image in a printing machine by performing baking and a development, and gum length processing using a lith film. Moreover, if a high sensitivity sensitization layer is prepared, an image can also be directly burned using laser.

[0021]

[Example] After carrying out DC casting using the aluminum alloy of the presentation shown in a table 1 and carrying out facing of the ingot, while performing soak-ized processing, hot rolling, intermediate annealing, and cold rolling one by one, processing conditions were changed and the aluminum alloy board which adjusted the magnitude of the crystal grain located in a field with a depth of 5 micrometers from a front face as shown in a table 2 was produced. After measurement of the magnitude of crystal grain carried out about 1-1.5-micrometer buffing of the front face of an aluminum alloy board using alumina suspension (particle diameter of 0.05 micrometers), observation of the grain boundary of it was enabled by performing about 0.5-1.0-micrometer etching with HF solution 10%, it took a photograph of the crystalline structure with the polarization microscope, and measured the width of face and length of crystal grain from the photograph. And the following split-face-ized processings were performed about each aluminum alloy board. First, brush grain processing was performed supplying PAMISU suspension on the surface of a board, and mechanical split-face-ized processing was performed. Subsequently, after rinsing the front face, the NaOH solution performed etching processing, after [rinsing] HNO₃ solution performed the desmut treatment, and electrochemical split-face-ized processing was further performed by performing alternating current electrolysis in after [rinsing] HNO₃ solution. It etched lightly with the thin NaOH solution after rinsing, and after [rinsing] H₂SO₄ solution performed De Dis Matt. And direct-current electrolysis was performed in the after [rinsing] H₂SO₄ solution, the anodic oxide film was formed, and the base material of an example and the example of a comparison was produced.

[0022] About each processed base material, the homogeneity of a pit, ***** (whiteness degree), and field-like assessment were performed like the above. The homogeneity of a pit carried out SEM observation, judged the split face, made the case where size had gathered as "O", and made "x" the case where that was not right. ***** used together and evaluated visual assessment and a whiteness degree meter, and made the case of "O" and a too blackish color "x" for the case where come out white and contrast with the image section is made clearly. Field-like assessment investigated the existence of generating of a streak (stripe-like nonuniformity) and **** ZARATSUKI (rough skin-like nonuniformity), made the case where it had not generated visually as "O", and made "x" the case where it had generated. Each assessment result was shown in a table 2.

[0023]

[A table 1]

成分	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al	Ti/Cu
①	0.06	0.30	0.017	0.001	0.001	0.001	0.03	99.6	1.8
②	0.10	0.35	0.015	0.001	0.001	0.001	0.022	99.5	1.5
③	0.15	0.35	0.006	0.001	0.010	0.001	0.03	99.4	5
④	0.04	0.32	0.024	0.001	0.001	0.001	0.015	99.6	0.6

[0024]

[A table 2]

	成分	表層結晶粒のサイズ		電解粗面化 の均一性	検版性 (白色度)	面状
		幅 (μm)	長さ (μm)			
実施例-1	①	140	2800	○	○	○
実施例-2	②	60	600	○	○	○
実施例-3	③	35	150	○	○	○
実施例-4	①	50	500	○	○	○
比較例-1	④	70	800	△	×	○
比較例-2	④	170	3350	△	×	×
比較例-3	①	150	3100	○	○	×

[0025] In the example, it can consider as the base material for the lithography versions which the uniform pit was formed of electrolysis split-face-ization, and was excellent in *****, and was excellent also in the shape of a field by having made magnitude of crystal grain into predetermined within the limits as shown in a table 2. On the other hand, even if the magnitude of crystal grain is within the limits of this invention in the example -1 of a comparison with a Ti/Cu ratio out of range [this invention], a front face is inferior to ***** black, and the homogeneity of a pit is not so good, either. Moreover, both a streak and **** ZARATSUKI occur in the example -2 of a comparison with this invention out of range, the width of face and length of crystal grain have the poor shape of a field, since this invention is out of range, the Ti/Cu ratio of ***** is still worse, and the homogeneity of a pit is not so good, either. Moreover, in the example -3 of a comparison with the length of crystal grain out of range [this invention], **** ZARATSUKI occurs and the shape of a field is made into the defect.

[0026] Although the above example showed the example which combined mechanical split-face-ized processing and electrochemical split-face-ized processing as split-face-ized processing, it cannot be overemphasized that it is applicable to all the base materials for the lithography versions that this invention shows the outstanding electrochemical split-face-ized property, and does not show the shape of outstanding ***** and a field, and is not limited to the above-mentioned example, but perform electrochemical split-face-ized processing.

[0027]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, the base material for the lithography versions which electrochemical split-face-ized processing was made by homogeneity and was excellent ***** and in the shape of a field by having specified the magnitude of the crystal grain in the surface section with the alloy presentation is obtained.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-37964
(P2000-37964A)

(43)公開日 平成12年2月8日(2000.2.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
B 4 1 N	1/08	B 4 1 N	2 H 1 1 4
	3/03		

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-209845

(22)出願日 平成10年7月24日(1998.7.24)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 澤田 宏和

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 榊 博和

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74)代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

Fターム(参考) 2H114 AA04 AA14 DA04 FA06 GA08

(54)【発明の名称】 平版印刷版用支持体

(57)【要約】

【課題】 電気化学的粗面化処理による粗面化が均一で、かつ検版性及び面状に優れた平版印刷版用支持体を提供する。

【解決手段】 Fe:0.2~0.4wt%、Si:0.03~0.15wt%、Cu:0.006~0.03wt%、Ti:0.020~0.030wt%を含有し、かつTi/Cu:1~5を満たし、残部が不可避不純物とAlとからなり、Al純度が99.3wt%以上であって、その表面から厚み方向深さ5μmまでの領域に位置する結晶粒の圧延方向に垂直な板幅方向の長さが30μm~150μmで、かつ圧延方向に一致する方向の長さが100μm~3000μmである板材の表面を、電気化学的粗面化を含む粗面化処理を施してなることを特徴とする平版印刷版用支持体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $\text{Fe} : 0.2 \sim 0.4 \text{ wt\%}$ 、 $\text{Si} : 0.03 \sim 0.15 \text{ wt\%}$ 、 $\text{Cu} : 0.006 \sim 0.03 \text{ wt\%}$ 、 $\text{Ti} : 0.020 \sim 0.030 \text{ wt\%}$ を含有し、かつ $\text{Ti}/\text{Cu} : 1 \sim 5$ を満たし、残部が不可避不純物とAlとからなり、Al純度が99.3wt%以上であって、その表面から厚み方向深さ5 μm までの領域に位置する結晶粒の圧延方向に垂直な板幅方向の長さが30 $\mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ で、かつ圧延方向に一致する方向の長さが100 $\mu\text{m} \sim 3000 \mu\text{m}$ である板材の表面を、電気化学的粗面化を含む粗面化処理を施してなることを特徴とする平版印刷版用支持体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は平版印刷版用支持体に関し、特に電気化学的粗面化処理による粗面化形状が均一で、かつ検版性及び面状に優れた平版印刷版用支持体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、平版印刷版用支持体としてアルミニウム合金板が用いられている。そして、このアルミニウム合金板は、感光層との密着性及び非画像部の保水性を付与するために粗面化処理が施される。粗面化方法としては、従来から、ボールグレインやブラシグレイン等の機械的粗面化法、塩酸や硝酸等を主体とする電解液を用いてアルミニウム合金板の表面を電解研磨する電気化学的粗面化法、酸溶液によりアルミニウム合金板の表面をエッチングする化学的粗面化法等が知られているが、近年では、電気化学的粗面化法により得られた粗面はピット（凹凸）が均質で、印刷性能に優れることから、この電気化学的粗面化法と他の粗面化方法とを組合わせて粗面化することが主流になってきている。

【0003】しかしながら、この電気化学的粗面化処理においても、用いるアルミニウム合金板によっては、面質ザラツキと呼ばれる鮫肌状のムラやストリークと呼ばれる筋状のむら等の面状不良が生じている。このような面状不良は、アルミニウム合金板の表層部分（表面から深さ数 μm 程度の領域）の結晶組織に起因することが知られており、アルミニウム合金組成とともに結晶組織、特に結晶の大きさや形状について種々検討されている。例えば、特開平8-179496号公報には、 $\text{Fe} : 0.25 \sim 0.5 \text{ wt\%}$ 、 $\text{Si} : 0.03 \sim 0.1 \text{ wt\%}$ 、 $\text{Cu} : 0.0054 \sim 0.04 \text{ wt\%}$ 、 $\text{Ti} : 0.005 \sim 0.020 \text{ wt\%}$ を含有し、かつ最外面層のマクロ組織粒の圧延方向に垂直な方向の大きさが50 $\sim 200 \mu\text{m}$ であるアルミニウム合金板を電気化学的に粗面化した平版印刷版用支持体が記載されている。また、特開昭63-47349号公報には、 $\text{Mg} : 0.30 \sim 1.0 \text{ wt\%}$ 、 $\text{Si} : 0.3 \sim 1.3 \text{ wt\%}$ 、 $\text{Cu} : 0.003 \sim 0.10 \text{ wt\%}$ 含有し、かつ表面の圧延方向に垂直な板幅

方向の結晶粒の平均幅が40 μm 以下であるアルミニウム合金板が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記に挙げたような従来のアルミニウム合金板は、ストリークの改善には効果が認められるものの、面質ザラツキの改善は十分ではなく、また電気化学的粗面化の均一性に劣るという問題がある。更に、通常の平版印刷版の作製では、画像を焼き付けた際の検版作業、即ち画像の欠落がないか、あるいは不要な分に画像が残っていないかを目視により確認することが行われるが、その際支持体の表面が黒っぽいと、視認性が低下して検版作業の正確性に悪影響を与えるようになる。従来のアルミニウム合金板では、Tiの含有量が少ないことから、支持体とした時に表面が黒くなりやすく、正確な検版作業を行う上での妨げになっている。

【0005】本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、電気化学的粗面化処理による粗面化が均一で、かつ検版性及び面状に優れた平版印刷版用支持体を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、アルミニウム合金板を特定の合金組成とし、かつその表層部に位置する結晶粒の大きさを特定することにより、従来を上回る均一な粗面化と、検版性及び面状の改善を実現し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、上記の目的は、本発明の、 $\text{Fe} : 0.2 \sim 0.4 \text{ wt\%}$ 、 $\text{Si} : 0.03 \sim 0.15 \text{ wt\%}$ 、 $\text{Cu} : 0.006 \sim 0.03 \text{ wt\%}$ 、 $\text{Ti} : 0.020 \sim 0.030 \text{ wt\%}$ を含有し、かつ $\text{Ti}/\text{Cu} : 1 \sim 5$ を満たし、残部が不可避不純物とAlとからなり、Al純度が99.3wt%以上であって、その表面から厚み方向深さ5 μm までの領域に位置する結晶粒の圧延方向に垂直な板幅方向の長さが30 $\mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ で、かつ圧延方向に一致する方向の長さが100 $\mu\text{m} \sim 3000 \mu\text{m}$ である板材の表面を、電気化学的粗面化を含む粗面化処理を施してなることを特徴とする平版印刷版用支持体により達成される。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の平版印刷版用支持体において、Feは0.2 $\sim 0.4 \text{ wt\%}$ が添加される。Feは支持体の強度に大きく影響を与えるため、含有量が0.2wt%未満では、機械的強度が低く過ぎて平版印刷版として印刷機の版胴に取り付ける際に、版切れを起こしやすくなる。一方、含有量が0.4wt%を越えると、必要以上の高強度となり、平版印刷版として印刷機の版胴に取り付ける際にフィットネス性が劣るようになり、印刷中に版切れを起こしやすくなるので望ましくない。但し、校正刷り用途に使う印刷版の場合は、これらフィットネス性や強度

に関する制約は重要でなくなる。

【0008】Siは原材料であるAl地金に不可避不純物として含有されているため、原材料差によるバラツキを防ぐため、意図的に微量添加されることが多い。その際、含有量が0.15wt%を越えると印刷した際に、非画像部が汚れやすくなるという不具合がある。一方、原材料によっては既に0.03wt%以上の含有量を持つ場合があるため、これ未満の数値は現実的でない。また、SiはAl-Fe-Si系金属化合物を形成して電解粗面を均一化する効果があり、従って含有量が0.03wt%未満では、この効果が得られない。更に、含有量として0.03wt%未満を維持するためには、高価な高純度Al地金を必要とするためこの点からも現実的でない。従って、Siの含有量は0.03~0.15wt%、好ましくは0.04~0.10wt%とする。

【0009】Cuは電気化学的粗面化を制御する上で非常に重要な元素である。従って、含有量が0.006wt%未満では、電気化学的にピットを形成する際の表面酸化皮膜の抵抗が過小となるため、均一なピットが形成されない。一方、含有量が0.03wt%を越えると、逆にピットを形成する際の表面酸化皮膜の抵抗が過大となるため、粗大なピットが生成されやすくなる。このピット生成の均一さは、優れた印刷適性を得るために不可欠な項目である。従って、Cuの含有量は0.006~0.03wt%、好ましくは0.01~0.02wt%とする。

【0010】Tiは、従来より casting 時の結晶組織を微細にするために添加され元素であり、Al-Ti合金の形で、あるいはAl-B-Ti合金の形で添加される。しかし、本発明では、Tiが①電気化学的粗面化の均一化に大きく関与すること、②Cuの持つ上記の特性と相反する効果を持つこと、③Ti含有量によって粗面化処理後の支持体の色相が変化することを見出し、絶対量とともにCuとの相対量の最適値を見出したことを特徴とする。即ち、本発明におけるTi含有量は、絶対量で0.020~0.030wt%、好ましくは0.022~0.028wt%であり、かつTi/Cu比が1以上5以下、好ましくは1.2以上4以下である。Ti添加量が0.030wt%を越える場合には、電気化学的粗面化処理においてピットを形成する際の表面酸化皮膜の抵抗が過小となるため、均一なピットが形成されなくなるという不具合が生じる。一方、添加量が0.020wt%未満では、支持体の表面が黒くなり、検版作業に支障を来すようになる。加えて、 casting 組織が微細化されないために、種々の工程を経て0.1~0.5mmの厚みに仕上げた後も、粗大な casting 組織の痕跡が残こり、外観に著しい不良を生じるという不具合がある。また、電気化学的粗面化に際して、Tiはピットを形成する時に表面酸化皮膜の抵抗を下げ、一方Cuは表面酸化皮膜の抵抗を上げるという相反するというそれぞれの効果のバランスを取ることで、均一な電気化学的粗面化を実現できる。従っ

て、Ti/Cu比が1未満及び5を越える場合には、何れもピットの均一性が悪くなる。また、Ti/Cu比が1未満の場合には、上記のTi含有量が少ないことに相当して検版性を悪化させる。

【0011】アルミニウム合金の残部は不可避不純物とアルミニウムであるが、上記に挙げた各成分の最大合計量からアルミニウム合金のアルミニウム純度は99.3wt%以上となる。

【0012】上記のアルミニウム合金を板材とするには、例えば下記の方法が採用できる。まず、所定の合金成分に調整したアルミニウム合金溶湯を常法に従い清浄化処理を施し、 casting する。清浄化処理には、溶湯中の水素などの不要なガスを除去するために、フラックス処理、Arガス、Clガス等を使った脱ガス処理や、セラミックチューブフィルタ、セラミックフォームフィルタ、等のいわゆるリジッドメディアフィルタや、アルミナフレーク、アルミナボール等を濾材とするフィルタや、グラスクロスフィルタ等を使ったフィルタリング。あるいは、脱ガスとフィルタリングを組み合わせた処理が行われる。

【0013】次いで、上記溶湯を casting する。 casting 方法に関しては、DC casting 法に代表される、固定鑄型を用いる方法と、連続 casting 法に代表される、駆動鑄型を用いる方法とがあり、何れの方法も可能である。例えばDC casting を行った場合、板厚300~800mmの鑄塊が製造できる。その鑄塊は、常法に従い、面削により表層の1~30mm、望ましくは、1~10mmが切削される。その後、必要に応じて、均熱化処理が行われる。均熱化処理を行う場合、金属間化合物が粗大化してしまわないように、450~620℃で1時間以上、48時間以下の熱処理が施される。1時間より短い場合は、均熱化処理の効果が不十分となる。次いで、熱間圧延、冷間圧延を行って、アルミニウム圧延板とする。熱間圧延の開始温度としては、350~500℃の範囲とする。冷間圧延の、前、または後、またはその途中において中間焼鈍処理を施しても良い。この場合の中間焼鈍条件は、バッチ式焼鈍炉を用いて280℃~600℃で2~20時間、望ましくは、350~500℃で2~10時間加熱する方法や、連続焼鈍炉を用いて400~600℃で360秒以下、望ましくは、450~550℃で120秒以下の加熱処理が採用できる。連続焼鈍炉を使って、10℃/秒以上の昇温速度で加熱すると、結晶組織を細かくすることもできる。

【0014】ここまでの工程により、アルミニウム合金板の表面から厚み方向深さ5μmまでの領域に位置する結晶粒の大きさを、その圧延方向に垂直な板幅方向の長さ（以下、幅と呼ぶ）が30μm~150μmで、かつ圧延方向に一致する方向の長さ（以下、長さと呼ぶ）が100μm~3000μmの範囲に調整することができる。平版印刷版の支持体では、面状の均一性が、上記し

た検版性を良好にするために白色であることと同等以上に重要な項目である。この面状の均一性は、アルミニウム合金板の表層部に位置する結晶粒の大きさに依存する。表層部に位置する結晶粒の幅はストリークに影響し、結晶粒の長さは面質ザラツキに影響する。本発明では、結晶粒の幅を $30\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ 、長さを $100\mu\text{m}\sim 3000\mu\text{m}$ に規定することにより、良好な面状が得られることを見出した。結晶粒の幅において、長さが $150\mu\text{m}$ を越える場合にはストリークが発生し、一方 $30\mu\text{m}$ 未満では過度の結晶微細化を必要とするため現実的ではない。結晶粒の長さについては、 $3000\mu\text{m}$ を越える場合には面質ザラツキが生じ、一方 $100\mu\text{m}$ 未満では過度の結晶微細化を必要とするため現実的ではない。特に好ましくは、結晶粒の幅は $35\mu\text{m}\sim 140\mu\text{m}$ 、長さは $150\mu\text{m}\sim 2800\mu\text{m}$ である。また、平版印刷版においては、その用途によって、アルミニウム合金板の表層 $0\sim 3\mu\text{m}$ を支持体の表層とする場合もあれば、アルミニウム合金板の表層から $4\sim 5\mu\text{m}$ を支持体の表層とする場合もある。従って、本発明のように、アルミニウム合金板の表面から厚み方向深さ $5\mu\text{m}$ の領域における結晶粒の大きさを規定することは、汎用性の面からも有意義である。

【0015】上記の如く結晶粒の大きさを調整され、所定の厚さ、例えば $0.1\sim 0.5\text{mm}$ に仕上げられたアルミニウム合金板は、更にローラレベラ、テンションレベラ等の矯正装置によって平面性を改善しても良い。また、板巾を所定の巾に加工するため、スリッターラインを通すことも通常行われる。

【0016】このようにして作られたアルミニウム合金板は、次いで平版印刷版用支持体とするために粗面化処理が施される。上述したように、本発明のアルミニウム合金板は電気化学的粗面化処理に適しており、従って、粗面化処理として電気化学的粗面化処理と、機械的粗面化処理及び／または化学的粗面化処理とを適宜組み合わせることが好ましい。電気化学的粗面化処理は、アルミニウム合金板の表面に微細な凹凸を付与することが容易であるため、印刷性の優れた平版印刷版を作るのに適している。この電気化学的粗面化処理は、硝酸または塩酸を主体とする水溶液中で、直流又は交流を用いて行われる。この粗面化により、平均直径約 $0.5\sim 20\mu\text{m}$ のクレーターまたはハニカム状のピットをアルミニウム表面に $30\sim 100\%$ の面積率で生成することが出来る。ここで設けたピットは、印刷版の非画像部の汚れ難さと耐刷力を向上する作用がある。本発明においては、この電気化学的粗面化処理の諸条件は特に限定されるものではなく、一般的な条件で行うことができる。

【0017】これと組み合わせられる機械的粗面化処理は、アルミニウム合金板表面を、一般的には平均表面粗さ $0.35\sim 1.0\mu\text{m}$ とする目的で行われる。本発明においては、この機械的粗面化処理の諸条件は特に制限

されるものではないが、例えば特開平6-135175号公報、特公昭50-40047号公報に記載されている方法に従って行うことができる。また、化学的粗面化処理も特に制限されるものではなく、公知の方法に従うことができる。

【0018】上記の粗面化処理に引き続き、通常はアルミニウム合金板の表面の耐磨耗性を高めるために陽極酸化処理が施されるが、本発明においても陽極酸化処理を施すことが好ましい。この陽極酸化処理に用いられる電解質としては多孔質酸化皮膜を形成するものならば、いかなるものでも使用することができる。一般には硫酸、リン酸、シュウ酸、クロム酸、またはそれらの混合液が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。陽極酸化の処理条件は用いる電解質によって変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が $1\sim 80\text{wt}\%$ 、液温は $5\sim 70^\circ\text{C}$ 、電流密度 $1\sim 60\text{A}/\text{dm}^2$ 、電圧 $1\sim 100\text{V}$ 、電解時間 $10\text{秒}\sim 300\text{秒}$ の範囲にあれば適当である。

【0019】また、印刷時の汚れ性能を向上するため、電気化学的粗面化処理及び水洗を行った後、アルカリ溶液で軽度のエッチング処理を行ってから水洗し H_2SO_4 溶液でデスマットを行った後水洗し、引き続き H_2SO_4 溶液中で直流電解を行って陽極酸化皮膜を設けてもよい。更に、必要に応じて、シリケート等による親水化処理を施してもよい。

【0020】以上のようにして本発明の平版印刷版用支持体が得られるが、この支持体はピットが均一に形成されており、ストリークや面質ザラツキ等の面状不良も無く、平版印刷版とした時に良好な画質が得られる。また、表面も白色もしくは灰色に近い色相を呈しており、検版作業を容易に行うことができる。尚、平版印刷版とするには、表面に感光材を塗布・乾燥して感光層を形成すればよい。感光材は特に限定されるものではなく、通常、感光性平版印刷版に用いられているものを使用できる。そして、リスフィルムを用いて画像を焼き付け・現像処理、ガム引き処理を行うことで、印刷機に取り付け可能な印刷版とすることができる。また、高感度な感光層を設けると、レーザを使って画像を直接焼き付けすることも出来る。

【0021】

【実施例】表1に示す組成のアルミニウム合金を用いてDC casting、その鋳塊を面削した後、均熱化処理、熱間圧延、中間焼鈍及び冷間圧延を順次行うとともに、処理条件を変えて、表2に示す如く表面から深さ $5\mu\text{m}$ の領域に位置する結晶粒の大きさを調整したアルミニウム合金板を作製した。結晶粒の大きさの測定は、アルミニウム合金板の表面をアルミナ懸濁液（粒子径 $0.05\mu\text{m}$ ）を用いて約 $1\sim 1.5\mu\text{m}$ バフ研磨した後、 10% HF溶液で約 $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ エッチングを行うことで結晶粒界を観察可能とし、偏光顕微鏡で結晶組織を写

真撮影し、写真から結晶粒の幅と長さを測定した。そして、各アルミニウム合金板について、以下の粗面化処理を施した。まず、パミス懸濁液を板の表面に供給しながらブラシグレイン処理を行い、機械的な粗面化処理を施した。次いで、表面を水洗してから、NaOH溶液でエッチング処理を行い、水洗後HNO₃溶液でデスマット処理を行い、更に水洗後HNO₃溶液中で、交流電解を行うことで電気化学的粗面化処理を行った。水洗後、希薄NaOH溶液で軽くエッチングを行い、水洗後H₂SO₄溶液でデスマットを行った。そして、水洗後H₂SO₄溶液中で直流電解を行って陽極酸化皮膜を形成して、実施例及び比較例の支持体を作製した。

【0022】上記の如く処理された各支持体について、

成分	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al	Ti/Cu
①	0.06	0.30	0.017	0.001	0.001	0.001	0.03	99.6	1.8
②	0.10	0.35	0.015	0.001	0.001	0.001	0.022	99.5	1.5
③	0.15	0.35	0.006	0.001	0.010	0.001	0.03	99.4	5
④	0.04	0.32	0.024	0.001	0.001	0.001	0.015	99.6	0.6

ピットの均一性、検版性（白色度）及び面状評価を行った。ピットの均一性は粗面をSEM観察して判定し、サイズの揃っている場合を「○」、そうでない場合を「×」とした。検版性は目視評価と白色度計を併用して評価し、白くで画像部とのコントラストが明確に出来る場合を「○」、過度に黒っぽい色の場合を「×」とした。面状評価は目視でストリーク（スジ状のムラ）及び面質ザラツキ（鮫肌状のムラ）の発生の有無を調べ、発生していない場合を「○」、発生している場合を「×」とした。それぞれの評価結果を表2に示した。

【0023】

【表1】

【0024】

【表2】

	成分	表層結晶粒のサイズ		電解粗面化	検版性	面状
		幅(μm)	長さ(μm)	の均一性	(白色度)	
実施例-1	①	140	2800	○	○	○
実施例-2	②	60	600	○	○	○
実施例-3	③	35	150	○	○	○
実施例-4	④	50	500	○	○	○
比較例-1	⑤	70	800	△	×	○
比較例-2	⑥	170	3350	△	×	×
比較例-3	⑦	150	3100	○	○	×

【0025】表2に示す通り、実施例では、結晶粒の大きさを所定の範囲内としたことにより、電解粗面化により均一なピットが形成され、かつ検版性に優れ、面状にも優れた平版印刷版用支持体とすることができる。これに対して、Ti/Cu比が本発明の範囲外である比較例-1では、結晶粒の大きさが本発明の範囲内であっても、表面が黒く検版性に劣り、またピットの均一性も余り良くない。また、結晶粒の幅及び長さ共に本発明の範囲外である比較例-2では、ストリークと面質ザラツキの両方が発生して面状が不良であり、さらにTi/Cu比が本発明の範囲外であることから検版性も悪く、ピットの均一性も余り良くない。また、結晶粒の長さが本発明の範囲外である比較例-3では、面質ザラツキが発生して面状を不良にしている。

【0026】以上の実施例では、粗面化処理として、機械的粗面化処理と電気化学的粗面化処理とを組み合わせた例を示したが、本発明は優れた電気化学的粗面化特性を示し、かつ優れた検版性及び面状を示すものであって、上記の例には限定されず、電気化学的粗面化処理を施す全ての平版印刷版用支持体に適用できることはいふまでもない。

【0027】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、合金組成とともに、表層部における結晶粒の大きさを特定したことにより、電気化学的粗面化処理が均一になされ、かつ検版性及び面状に優れた平版印刷版用支持体が得られる。